

На правах рукописи

СЕРКОВА Ольга Сергеевна

**НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОЛИФОСФОРИЛИРОВАННЫХ
КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ**

Специальность 02.00.03 - органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва-2004.

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета
Московского педагогического государственного университета

Научные руководители:

Член-корреспондент РАН, профессор
НИФАНТЬЕВ Эдуард Евгеньевич
Кандидат химических наук, доцент
МАСЛЕННИКОВА Вера Ивановна

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
КОВАЛЕВ Владимир Васильевич
Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
ОДИНЕЦ Ирина Леоновна

Ведущая организация - Институт органической и физической химии имени
А.Е. Арбузова Казанский научный центр РАН

Защита состоится 20 декабря 2004 г. в 15 часов 30 минут на заседании
Диссертационного Совета К 212.154.04 при Московском педагогическом
государственном университете по адресу: 119021, Москва, Несвижский пер., 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МПГУ по адресу: 119992,
Москва, ул. Малая Пироговская, 1.

Автореферат разослан «*9 ноября*»2004 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета



ПУГАШОВА Н.М

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

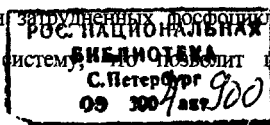
Актуальность работы

Дизайн и исследование сложных макромолекулярных соединений - это одно из основных направлений развития современной органической химии. Такая тенденция обусловлена широкими возможностями их использования для создания аналогов биомолекул, новых типов катализаторов, селективных экстрагентов, сенсоров и других рецепторных систем. В этом аспекте большой интерес представляют макроциклические соединения, обладающие молекулярной полостью. В зависимости от размеров и свойств полости они способны селективно акцептировать и удерживать ионы и нейтральные молекулы. Более того, соединения такого типа способны корректировать протекание реакций, изменяя их направление.

В связи с вышесказанным наиболее привлекательными для исследователей являются полостные макроциклические молекулы, которые легко подвергаются функционализации, изменяя при этом размер и свойства молекулярной полости, и могут служить матрицей для дизайна сложных полостных конструкций различной конфигурации. К такого рода соединениям относятся каликс[4]резорцинарены. Благодаря лабильности макроциклического остова и наличию в молекуле большого числа реакционных центров: восьми гидроксильных групп и четырех орто-положений бензольных колец по отношению к этим группам, резорцинарены обладают практически неисчерпаемыми возможностями для модификации и создания на их основе сложных органических молекул, координационных и супрамолекулярных систем.

Одним из развивающихся в настоящее время направлений химии резорцинаренов является дизайн и исследование особенностей их фосфорных производных. Фосфорорганические соединения, полученные на базе каликс[4]резорцинаренов к началу данного исследования, можно разделить на две основные группы - жесткие фосфоциклические конструкции, содержащие четыре фосфоинового цикла сконденсированных с бензольными кольцами резорцинареновой матрицы, которые изучены достаточно полно; и лабильные каликсареновые системы, имеющие на периферии молекулы ациклические фосфорные фрагменты, химия которых рассмотрена весьма ограниченно, особенно, химия производных трехвалентного фосфора. Вследствие лабильности полученных соединений, авторам провести детальный конформационный анализ не удалось.

Введение в молекулу резорцинарена стерически затрудненных фосфоциклических групп должно стабилизировать макроциклическую систему, что позволит получить



индивидуальные конформеры фосфорезорцинаренов и исследовать их структуру и химические свойства.

Цель работы.

Синтез, конформационный анализ и изучение возможностей последующей модификации полифосфоциклических производных каликс[4]резорцинаренов, содержащих на периферии макроциклической системы стерически затрудненные фосфоциклановые фрагменты.

Научная новизна

Исследовано октафосфорилирование каликс[4]резорцинаренов 2-амидо-1,3,2-дигетерофосфоринанами и разработан метод синтеза индивидуальных стереоизомеров перфосфорилированных резорцинаренов. С использованием методов корреляционной спектроскопии ЯМР проведен конформационный анализ полученных соединений. Впервые выращены монокристаллы и выполнены рентгеноструктурные исследования Р(Ш)-октафосфорилированных резорцинаренов. Исследовано влияние природы заместителей в метилиденовых мостиках каликсареновой матрицы и стерической нагруженности фосфорных фрагментов на структуру и реакционную способность фосфо(Ш)резорцинаренов. Изучены окислительные реакции синтезированных фосфо(Ш)резорцинаренов. С использованием полифосфоциклических резорцинаренов получены комплексы с переходными металлами, различающиеся количеством металлофосфорных фрагментов и структурой молекул.

Практическая ценность.

Предложены достаточно простые и удобные в исполнении методы синтеза октафосфорилированных каликс[4]резорцинаренов с различными заместителями у атомов фосфора и заданной ориентацией фосфорных фрагментов относительно друг друга и полости резорцинарена. Синтезированные с высокими выходами фосфорезорцинарены, имеющие молекулярную полость и 8 фосфорильных групп на периферии макроцикла, являются потенциальными экстрагентами катионов металлов и нейтральных молекул. Полученные на основе фосфо(Ш)резорцинаренов металлокомплексы различной архитектуры представляют интерес как для каталитических, так и для биохимических исследований.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены и обсуждались на XV международной конференции по фосфорорганической химии (Sendai, Japan, 2001), на III молодежной школе-конференции по органическому синтезу "Органический синтез в новом столетии"(С-

Петербург, 2002), на международном симпозиуме "Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур"(Казань, 2002), на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), на VII международной конференции по каликсаренам (Vancouver, Canada, 2003), на XVI международной конференции по фосфорорганической химии (Birmingham, United Kingdom, 2004), на III международном симпозиуме "Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур"(Казань, 2004).

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 00-03-32844а и № 03-03-32390а), INTAS (грант № 01-2044) и ВМБФ (грант № RUS 00/216)

Публикации.

По материалам диссертации имеется тринадцать публикаций.

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста. Содержит 9 таблиц и 15 рисунков. Список цитируемой литературы включает 95 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, посвященного химии полимодифицированных каликс[4]резорцианаренов, обсуждения результатов собственных исследований, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Для каликс[4]резорцианаренов известно несколько конформаций с различным расположением бензольных колец и радикалов в метилиденовых мостиках относительно друг друга и плоскости макроцикла: *cone*, *flattened cone*, *1,3-alternate*, *1,2-alternate* и *flattened partial cone* (Рис. 1).

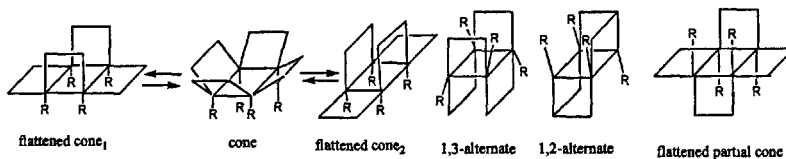


Рис. 1. Конформаций каликс[4]резорцианаренов.

Предпочтительность образования одной из них будет определяться природой заместителей R в каликсареновой матрице, свойствами вводимых функциональных групп и условиями реакции. Поэтому для эффективной реализации регио- и стереонаправленности модификации резорцианаренов большую роль играет правильный выбор реагента.

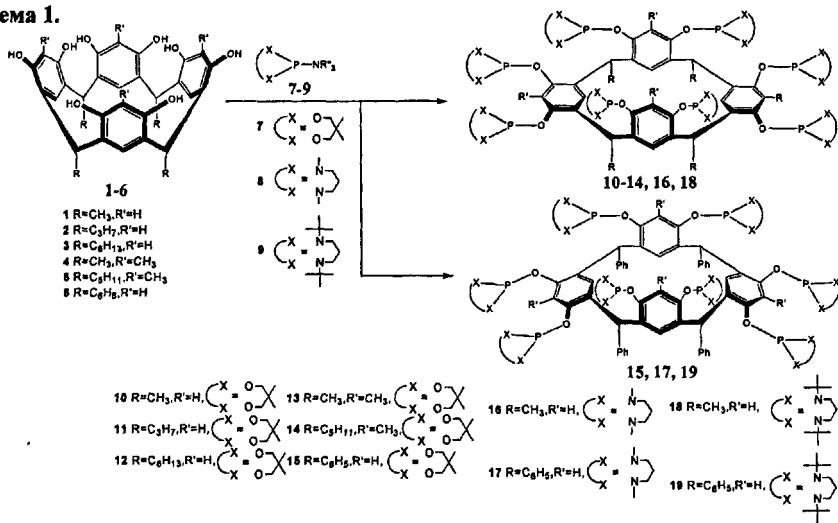
Для изучения влияния природы R-групп в каликсареновой матрице на структуру и свойства перфосфорилированных продуктов в качестве субстратов мы использовали каликс[4]резорцианарены, содержащие в метилиденовых мостиках алкильные и фенильные

заместители. Все они находились в конформации *flattened cone* и имели *all-cis* конфигурацию R-групп. Для изучения влияния функциональных групп в реакции вводились 2-диалкиламидо-1,3,2-дигетерофосфоринаны, различающиеся природой фосфорного фрагмента и стерической нагруженностью фосфоринанового цикла.

1.1. Октафосфорилирование каликс[4]резорцианаренов 2-диалкиламидо-1,3,2-дигетерофосфоринанами

Перфосфорилирование каликс[4]резорцианаренов **1-6** 2-амидо-1,3,2-дигетерофосфоринанами **7-9** осуществляли в диоксане при соотношении реагентов 1-6:7-9=1:10. Температура реакции зависела от природы фосфорилирующего реагента. Для осуществления перфосфорилирования резорцианаренов **1-6** диоксафосфоринаном **7** требовалось нагревание реакционной смеси до 90-95°C. Октафосфорилирование резорцианаренов **1,6** диазафосфоринами **8,9** происходило при 20-25°C. В найденных условиях октафосфорилированные резорцианарены **10-19** кристаллизовались непосредственно из реакционной среды.

Схема 1.



Фосфокаликсарены **10-19** были выделены в виде индивидуальных стереоизомеров с выходами 52 - 76%. Данные элементного анализа и молекулярные массы соединений **10-19**, определенные методом MALDY, соответствовали расчетным значениям. Два синглетных сигнала с одинаковой интегральной интенсивностью и очень близкими химическими сдвигами, наблюдаемые в спектрах ЯМР ³¹P соединений **10-19** указывали на наличие в их молекулах двух групп магнитнонеэквивалентных атомов фосфора.

1.2. Конформационный анализ перфосфорилированных калликс[4]резорцинаренов.

Конформации фосфокаликсаренов **10-19** были установлены при помощи спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Точное отнесение сигналов всех протонов и углеродов для соединений **10**, **15** и **18**, **19** было осуществлено с использованием методов двумерной корреляционной спектроскопии (COSY, HMBC, HSQC и ROESY)¹. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C фосфокаликсаренов **11-14** и **16,17** было выполнено по аналогии со спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C для соединений **10** и **18,19**, соответственно.

В спектрах ^1H ЯМР соединений **10-14**, содержащих в метиленовых мостиках алкильные радикалы, а в бензольных кольцах диоксафосфоринановые заместители, имеется по четыре синглета H^5 и H^3 протонов бензольных ядер и по четыре сигнала метиленовых ($\text{H}^{6\text{a}}$) и метильных (H^8) протонов фосфоринановых циклов. Это свидетельствует о различном расположении ароматических и фосфоринановых циклов (вертикально и горизонтально)

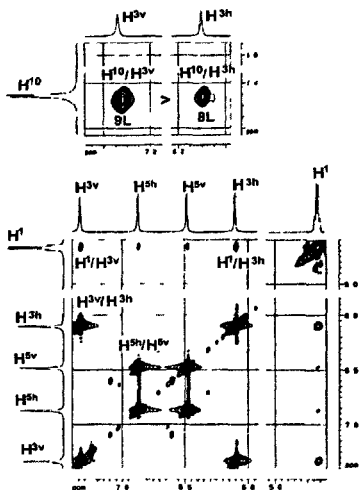


Рис.2. Спектр ROESY калликсарена **10** конфигурацию R групп (Рис.2).

Рентгеноструктурное исследование² фосфокаликсарена **10** показало, что и в кристалле молекула **10** находится в

относительно плоскости макроцикла.

Протоны метильных радикалов (H^{10}) **10** дают ROESY пики различной интенсивности с мета-протонами вертикальных ($\text{H}^{3\text{v}}$) и планарных ($\text{H}^{3\text{h}}$) бензольных колец (Рис.2). Протонная пара $\text{H}^{10}/\text{H}^{3\text{h}}$ имеет более низкую ROESY интенсивность, чем протонная пара $\text{H}^{10}/\text{H}^{3\text{v}}$, что указывает на аксиальную ориентацию метильных радикалов. Наличие в спектре ROESY **10** обменных кросс-пиков для $\text{H}^{3\text{v}}/\text{H}^{3\text{h}}$ и $\text{H}^{5\text{v}}/\text{H}^{5\text{h}}$, предполагающих интерконверсию (i), характерную для конформации *flattened cone* (Рис. 1), указывает на *all-cis*

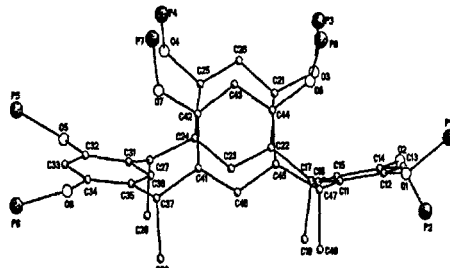


Рис.3. Общий вид молекулы фосфокаликсарена **10**

¹ Эксперименты по динамической корреляционной спектроскопии выполнены в лаборатории ЯМР спектроскопии Дрезденского Технологического Университета Ph.D. М. Грюнер, за что приноситя глубокая благодарность

² Рентгеноструктурное исследование фосфокаликсарена **10** было выполнено в лаборатории РСИ Дрезденского Технологического Университета Ph.D. С. Гоутал, за что приноситя глубокая благодарность

конформации *flattened cone* и имеет *all-cis* конфигурацию металлических групп (Рис. 3). Вертикальные бензольные кольца практически параллельны. Все фосфоринановые циклы находятся в конформации кресло и расположены на периферии молекулы, оставляя открытой молекулярную полость.

Введение в молекулу резорцинарена более стерически затрудненных диазфосфоринановых заместителей замедляет интерконверсию (i) (Рис. 1), что обуславливает неэквивалентность двух сторон фосфоринановых циклов в фосфокаликсаренах 16, 18. В спектрах ROESY соединения 18 имеются позитивные кросс-пики для протонной пары H^{3v}/H^{3h} и слабые негативные обменные сигналы для протонной пары H^{5v}/H^{5h} , которые показывают, что и в этом случае имеет место интерконверсия (i) характерная для *all-cis* резорцинаренов (Рис. 1), но очень медленная с длительным временем жизни конформации *flattened cone* и *flattened cone*.

Таким образом перфосфорилированные резорцинарены 10 - 14, 16, 18 с алкильными заместителями в метилиденовых мостиках имеют *all-cis* конфигурацию алкильных групп и находятся в конформации *flattened cone*. Все фосфорные фрагменты в этих соединениях расположены по одну сторону от плоскости макроцикла.

В спектрах ЯМР Н и ^{13}C фосфокаликсаренов 15, 17, 19, имеющих в алкилиденовых мостиках фенильные радикалы, отчетливо проявляется неэквивалентность протонов и углеродов двух сторон фосфоринановых циклов как вертикальных, так и планарных

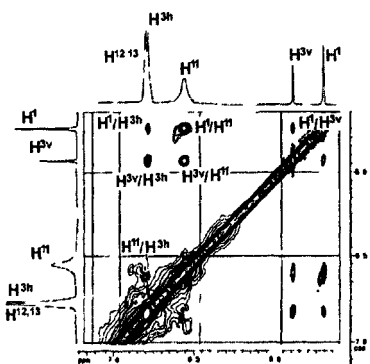


Рис.4.Спектр ROESY каликсарена 19

фрагментов молекулы. В спектрах ЯМР Н этих соединений наблюдаются по восемь хорошо разрешенных мультиплетов протонов, а в спектрах ЯМР ^{13}C - по четыре сигнала углеродных атомов в положениях 6, 6' фосфоринановых циклов. Протонная пара H^{11}/H^{3h} имеет более низкую ROESY интенсивность, чем протонная пара H^{11}/H^{3v} (Рис. 4), что указывает на аксиальную ориентацию фенильных групп в межъядерных мостиках каликсаренов. В спектрах ROESY 15, 19 наблюдаются позитивные кросс пики для H^{3v}/H^{3h} и полное отсутствие обменных сигналов для H^{5v}/H^{5h} (Рис. 4), что говорит о невозможности конформационных превращений *flattened cone* - *flattened cone* (Рис. 1).

Следовательно, конформации соединений 15, 17, 19, содержащих в каликсареновой

матрице фенильные группы, отличаются от конформаций выше рассмотренных алкильных производных 10 - 14, 16, 18. Проведенный рентгеноструктурный анализ¹ монокристалла 19 показал, что ведение в молекулу 19 фенильных групп приводит к искажению конформаций *flattened cone* в этом соединении по сравнению с 10 (Рис. 5). Диэдральные углы между двумя вертикальными бензольными кольцами увеличиваются и их взаимная ориентация из *заслоненной* превращается в *скошенную*. В отличие от 10, в котором верхняя часть колец направлена в сторону полости калликсарена, в 19 эти бензольные кольца ориентированы в противоположную сторону. Фенильные группы алкилиденных мостиков ориентированы аксиально, однако псевдоторсионные углы связей C-Ph увеличиваются до 21.3-37.6° по сравнению с 10, в котором те же самые углы связи C-Me соответствуют 7.6-11.7°. Диазафосфоринановые циклы в 19, также как и в 10, расположены на периферии молекулы, оставляя полость свободной.

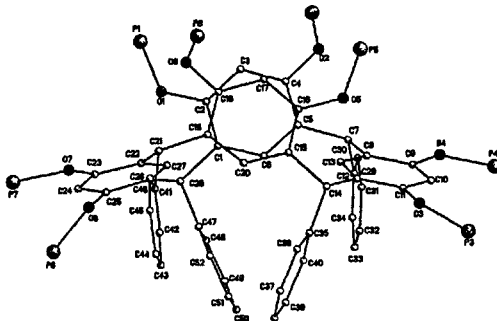


Рис.5.Общий вид молекулы фосфокаликсарена 19

Таким образом, перфосфорилированные калликс[4]резорцинарены 15, 17, 19 с фенильными заместителями в метилиденных мостиках, также как их алкильные аналоги 10-14, 16, 18 имеют *all-cis* конфигурацию R-групп. Однако вследствие расталкивания сближенных в пространстве четырех аксиально ориентированных фенильных групп конформаций их изменяются и становятся промежуточными между *flattened cone* и *1,3-alternate*. Фосфорные фрагменты в этих соединениях расположены по разные стороны от плоскости макроцикла.

2. Окислительные реакции фосфо(III)резорцинаренов

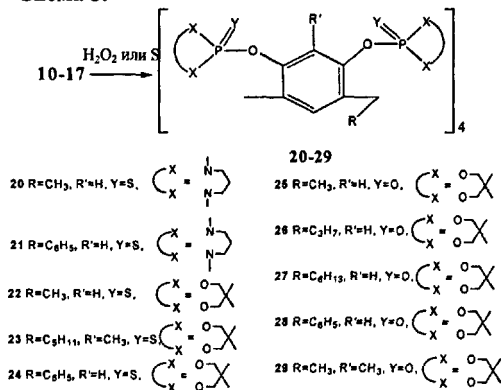
По химической природе фосфорных фрагментов синтезированные фосфорезорцинарены являются диамидофосфитами (16 - 19) либо средними фосфитами (10 - 15) и должны вступать в реакции характерные для производных трехвалентного фосфора. Однако соединения 18, 19, содержащие у атомов фосфора $\text{f}i\text{u-N}$ группы не вступают в реакции, ведущие к увеличению координационного числа атомов фосфора. Попытки интенсифицировать процессы за счет повышения температуры реакций приводят к

¹ Рентгеноструктурное исследование соединений 19 и 48 было выполнено в лаборатории РСИ ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова к.х.н. К.А. Лысенко, за что приносятся глубокая благодарность

разрушению полициклической системы. По-видимому, введение восьми объемных фрагментов стерически перегружает молекулы **18**, **19**, что делает невозможным их дальнейшую функционализацию.

Присоединение серы к **16**, **17**, содержащим у атомов фосфора Me-N группы, происходило при комнатной температуре в течение 30 минут. Для сульфуризации **10,14,15**, имеющих в молекуле диоксафосфоринановые фрагменты требовалось нагревание реакционной смеси при 80°C в течение 5 ч. Во всех случаях реакции осуществляли при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ в смеси растворителей (хлороформ:бензол=1:1).

Схема 3.



резорцинаренов **20-29** установлена с использованием методов спектроскопии ЯМР.

В спектрах ЯМР ³¹P тионфосфатов **21,23,24** и фосфатов **25,28,29** фиксировали по два синглета с близкими химическими сдвигами и равными интегральными интенсивностями, в спектрах ЯМР ³¹P тионфосфатов **20, 22** и фосфатов **26, 27** - по одному уширенному синглетному сигналу. Усреднение сигналов в спектрах резорцинаренов **20, 22** и **26, 27** обусловлено наличием интерконверсии (Рис. 1). Закономерности, характерные для параметров спектров ЯМР Н и ¹³С фосфо(Ш)резорцинаренов **10-19**, сохраняются для спектров фосфо(IV)резорцинаренов **20-29**, что указывает на структурную аналогию соответствующих производных трех- и пятивалентного фосфора.

Таким образом, окислительные реакции перфосфорилированных каликс[4]резорцинаренов происходят без изменения конформации макроциклического остова и приводят к образованию индивидуальных стереоизомеров.

3. Комплексы полифосфоциклических каликс[4]резорцинаренов с переходными металлами

Для дизайна металлокомплексных систем различной архитектуры в качестве лигандов нами были использованы два типа полифосфоциклических резорцинаренов, отличающихся количеством фосфорных циклов и структурой молекул: лабильные каликсареновые системы, имеющие восемь дигетерофосфоринановых циклов на периферии резорцинареновой матрицы, и жесткие фосфоциклические конструкции, содержащие четыре фосфоциновых цикла сконденсированных с бензольными кольцами каликсаренового остова.

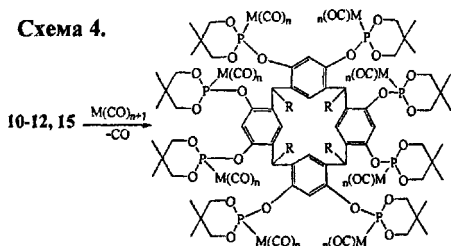
3.1. Синтез металлокомплексов на основе октафосфоциклических каликс[4]резорцинаренов

Фосфо(III)резорцинарены **10-19**, имеющие на периферии молекулы восемь сближенных в пространстве фосфоринановых циклов, потенциально являются октадентатными лигандами. Вследствие своих структурных особенностей они способны различным образом взаимодействовать с переходными металлами: с образованием октаядерных комплексов, в которых каждый атом металла координирован только с одним атомом фосфора, и с образованием хелатных комплексов, в которых каждый атом металла координирован с двумя атомами фосфора. Используя в качестве комплексообразователей карбонилы переходных металлов (Mo, Cr, Fe) и (1,5-циклооктадиенил)дихлорид палладия мы получили комплексы обоих типов.

3.1.1. Октаядерные металлокомплексы фосфорезорцинаренов

Перелигандирование гексакарбониллов молибдена и хрома фосфорезорцинаренами **10-12**, **15** проводили при 95-105°C и стехиометрическом соотношении реагентов

Схема 4.



30-41

30 R=CH₃, M=Mo, n=5 34 R=CH₃, M=Cr, n=5 38 R=CH₃, M=Fe, n=4
 31 R=C₂H₅, M=Mo, n=5 35 R=C₂H₅, M=Cr, n=5 39 R=C₂H₅, M=Fe, n=4
 32 R=C₆H₁₃, M=Mo, n=5 36 R=C₆H₁₃, M=Cr, n=5 40 R=C₆H₁₃, M=Fe, n=4
 33 R=C₆H₅, M=Mo, n=5 37 R=C₆H₅, M=Cr, n=5 41 R=C₆H₅, M=Fe, n=4

(фосфорезорцинарен : M(CO)₆ = 1 : 8).
 Взаимодействие каликсаренов **10-12**, **15** с пентакарбониллом железа происходило при 130-140°C и двукратном избытке комплексообразователя. В качестве растворителя во всех случаях использовался диоксан.

Данные элементного анализа

продуктов комплексообразования показали, что соединения **30-41** являются октаядерными металлокомплексами. При дальнейших исследованиях комплексов **30-41** методами ТСХ и

ЯМР было установлено, что они представляют собой смесь диастереомеров, которые в растворе находятся в динамическом равновесии.

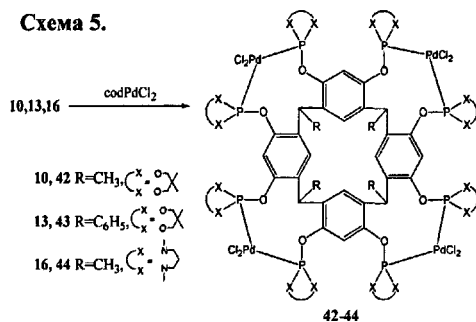
В случае комплексов **32**, **33**, **35**, **36**, **39**, **40** нам удалось выделить индивидуальные стереоизомеры при помощи препаративной тонкослойной хроматографии.

В спектрах ЯМР ^{31}P выделенных диастереомеров **32а**, **33а**, **35а**, **36а**, **39а**, **40а** наблюдали по четыре синглета равной интегральной интенсивности, в спектрах ЯМР ^1H - удвоение сигналов протонов фосфоринановых циклов и углеводородных мостиков каликсаренового остова по сравнению со спектрами исходных лигандов **11**, **12**, **15**. Такой вид спектров ЯМР комплексов **32а**, **33а**, **35а**, **36а**, **39а**, **40а** обусловлен проявлением диастереомерной анизохронности.

3.1.2. Тетраядерные хелатные комплексы фосфорезорцинаренов

Взаимодействие фосфорезорцинаренов **10**, **15**, **16** с (1,5-циклооктадиенил) дихлоридом палладия осуществляли в хлороформе при соотношении реагентов 1:4 и 1:8. Реакционную смесь выдерживали при 20-25°C в течение 30 минут. Во всех случаях по окончании реакции в

Схема 5.



спектрах ЯМР ^{31}P реакционных смесей фиксировали синглет в области 98 м.д. и отсутствие сигналов исходных лигандов. Данные элементного анализа продуктов комплексообразования показали, что соединения **42-44** содержат в молекулах по 4 металлофрагмента. Следовательно, **42-44** представляют собой хелатные

комплексы, в которых каждый атом металла координирован с двумя атомами фосфора.

Картина, наблюдаемая в спектрах ЯМР ^{31}P и ^1H металлокомплексов **42-44**, упрощалась по сравнению с картиной, имеющейся в спектрах исходных лигандов. В спектрах ЯМР ^{31}P соединений **42-44** фиксировали по одному узкому синглету в области 80-90 м.д. В спектрах ЯМР ^1H **42-44** наблюдали по одному набору сигналов для всех групп протонов резорцинареновой матрицы. Такой вид спектров характерен для жестких фосфоциклических каликсареновых структур - фосфокавитандов. Усреднение сигналов протонов макроциклического остова в фосфокавитандах обусловлено симметричностью их молекул. Исходя из данных спектроскопии ЯМР, можно предположить, что комплексы **42-44** являются металлофосфокавитандами, в которых атомы палладия координированы с атомами фосфора фосфоринановых циклов расположенных на соседних бензольных кольцах каликсареновой

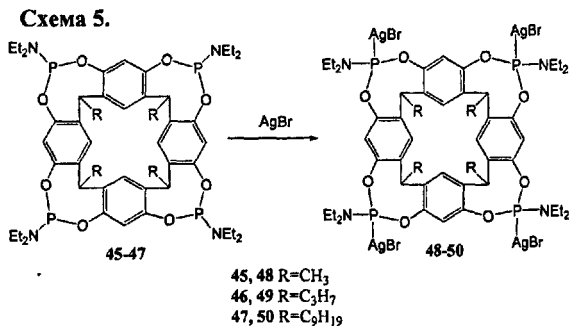
матрицы.

3.2. Синтез металлокомплексов на основе тетрафосфоциклических каликс[4]резорцинаренов

Отметим, что комплексы октафосфорированных каликсрезорцинаренов являются гомометаллическими, в которых каждый атом фосфора координирован с атомом металла. Получить в индивидуальном виде соединения, в которых имеются некоординированные атомы фосфора, в этом случае нам не удалось. Поэтому для получения гетерометаллических комплексов, содержащих различные атомы металла в одной молекуле, мы решили использовать жесткие тетрафосфоциклические системы - фосфокавитанды, полученные на основе каликсрезорцинаренов. Структура их такова, что неподеленные электронные пары всех атомов фосфора направлены внутрь полости кавитанда, что позволяет избирательно проводить комплексообразование. В частности на основе амидофосфитокавитандов получены би- и моноядерные комплексы, которые содержат в молекуле как координированные так и некоординированные атомы фосфора, и могут быть использованы в качестве лигандов для дизайна гетерометаллических комплексов с - различными металлофрагментами, фиксированными на одной макроциклической матрице. В качестве вторичных комплексообразователей нами были выбраны ацетилацетонатодикарбонил родия (I) и бромид серебра. Взаимодействие фосфо(III)кавитандов с $\text{acacRh}(\text{CO})_2$ было изучено ранее, взаимодействие амидофосфитокавитандов с AgBr рассмотрено в данной работе.

3.2.1. Тетраядерные комплексы амидофосфитокавитандов анионного типа.

Взаимодействие амидофосфитокавитандов 45-47 с бромидом серебра проводили в бромистом этиле при комнатной температуре и стехиометрическом соотношении реагентов 45-47: AgBr =1:4.



Состав и строение соединений 48-50 были установлены с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР.

В спектрах ЯМР ^{31}P соединений 48-50 фиксировали по два дублета с равными интегральными интенсивностями и близкими химическими сдвигами и константами спин-спинового взаимодействия, что обусловлено существованием

двух магнитных изотопов серебра Ag^{107} и Ag^{109} с процентным содержанием 51.8% и 48.2% соответственно.

В спектрах ЯМР Н наблюдали по одному набору сигналов для всех видов протонов с несколько измененными химическими сдвигами по сравнению с исходными лигандами, что говорит о структурной и химической идентичности всех четырех фосфоциновых циклов в молекулах кавитандов.

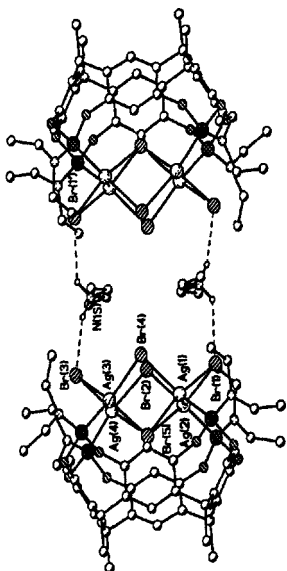


Рис 6 Взаимное расположение молекул комплекса 48а в кристалле

В присутствии катионов диэтиламония **48** образует анионный комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}][\text{кавитанд} \cdot \text{Ag}_4(\mu\text{-Br})_4(\mu_4\text{-Br})]$ **48а**, монокристалл которого был выделен из диоксана. Рентгеноструктурный анализ показал, что кристалл **48а** состоит из аниона, представляющего собой комплекс фосфокавитанда катиона диэтиламония и 3,5 сольватных молекул диоксана (рис. 6). Молекула комплекса **48а** имеет форму «чашки» и обладает симметрией. «Крышка чашки» состоит из восьмичленных циклов образующих корону, в которых все атомы серебра координированы с атомами фосфора и атомом расположенным в центре плоскости, сформированной атомами фосфора. Все фосфоциновые циклы находятся в конформации *кресло-ванна* с аксиальным расположением атомов серебра и метильных заместителей нижнего обода макроцикла,

диэтиламидные группы ориентированы экваториально.

Таким образом, взаимодействие амидофосфитокавитандов **45-47** с AgBr происходит в мягких условиях и приводит к образованию тетраядерных комплексов анионного типа.

3.2. Тетраядерные гетерометаллические комплексы амидофосфитокавитандов

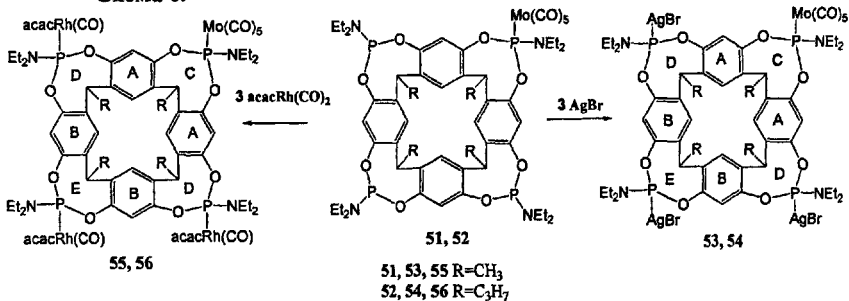
В биядерных комплексах фосфокавитандов два пентакарбонилмолибденовых фрагмента полностью экранируют атомы трехвалентного фосфора, что делает невозможной их дальнейшую модификацию.

В молекулах моноядерных комплексов амидофосфитокавитандов **51,52** имеется только один атом фосфора координированный с $\text{Mo}(0)$. Единственный пентакарбонилмолибденовый фрагмент экранирует атомы трехвалентного фосфора в гораздо меньшей степени, чем в

случае биядерных комплексов. Поэтому соединения 51, 52 являются тридентантными лигандами и подвергаются дальнейшему комплексообразованию.

Взаимодействие комплексов 51, 52 с AgBr осуществляли в хлористом метиле при комнатной температуре и соотношении реагентов 51, 52 : AgBr = 1 : 3 . Длительность процесса составляла 15-18 суток.

Схема 6.



Методом спектроскопии ЯМР было показано, что в результате реакции происходила координация каждого из трех атомов трехвалентного фосфора лигандов 51, 52 с образованием гетерометаллических тетраэдерных комплексов 53, 54. В спектрах ЯМР ³¹P соединений 53, 54 наблюдался синглет с химическим сдвигом 168 м.д., соответствующий атому фосфора, координированному с Mo(0), и два дублетных сигнала, принадлежащие атомам фосфора, координированным с Ag(I). Соотношение интегральных интенсивностей сигналов составляло $I_{P \rightarrow Mo} : I_{P \rightarrow Ag} = 1 : 1.5 : 1.5$. Судя по интегральным интенсивностям, наличие двух дублетных сигналов, также как и в тетраэдерных комплексах 48 - 50, обусловлено существованием двух магнитных изотопов серебра.

В спектрах ЯМР 53, 54 наблюдалось удвоение сигналов ароматических протонов, обусловленное неэквивалентностью бензольных колец А и В, и утроение сигналов метановых протонов межъядерных мостиков, обусловленное неэквивалентностью фосфоциновых циклов С, D и Е. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов метановых протонов составляло $I_{HC(C)} : I_{CH(D)} : I_{CH(E)} = 1 : 2 : 1$. Вследствие наложения сигналов метальных и метиленовых протонов амидных групп фосфоциновых циклов D и E, в спектрах наблюдалось не утроение, а удвоение сигналов этих протонов. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов составляло $I_{NCH_2CH_3(C)} : I_{NCH_2CH_3(D,E)} = I_{NCH_2CH_3(C)} : I_{NCH_2CH_3(D,E)} = 1 : 3$. Величина вицинальной константы спин-спинового взаимодействия ($^3J_{PH}$) метиленовых протонов диэтиламидных групп с ядром фосфора, координированного с серебром, больше, чем с ядром фосфора, координированного с молибденом ($\Delta J = 3$ Гц) и сравнима с аналогичной

константой в комплексах 48-50.

Перелигандирование ацетилацетонатодикарбонила родия моноядерными комплексами амвдофосфитокавитандов 51, 52 осуществляли в хлороформе при комнатной температуре и стехиометрическом соотношении реагирующих веществ.

Соединение 56 в связи с его высокой растворимостью в органических растворителях выделить в индивидуальном виде не удалось. Состав выделенного с высоким выходом гетерометаллического комплекса 55 был подтвержден при помощи элементного анализа, структура установлена с использованием методов спектроскопии ЯМР ^1H и ^3P .

В спектре ЯМР ^3P комплекса 55 наблюдали синглет с химическим сдвигом 168 м.д., соответствующий атому фосфора, координированному с $\text{Mo}(0)$, и два дублетных сигнала, принадлежащие атомам фосфора, координированным с $\text{Rh}(I)$. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов составляло $I_{\text{P} \rightarrow \text{Mo}} : I_{\text{P} \rightarrow \text{Rh}} : I_{\text{P} \rightarrow \text{Rh}} = 1:2:1$, что обусловлено неэквивалентностью фосфоциновых циклов D и E. Последняя не проявилась в спектре ЯМР ^1H 55, в котором наблюдалось удвоение сигналов всех групп протонов. Соотношение интегральных интенсивностей протонов бензольных колец A и B составляло 1:1 протонов фосфоциновых циклов - $I_{\text{H}(C)} : I_{\text{H}(D,E)} = 1:3$.

Таким образом, используя последовательное взаимодействие фосфо(III)кавитандов с комплексообразователями различного типа, мы впервые получили гетерометаллические комплексы фосфо(III)кавитандов.

ВЫВОДЫ.

1. Разработан метод синтеза октафосфорилированных производных каликс[4]резорцинаренов, содержащих на периферии макроциклической системы стерически затрудненные дигетерофосфоринановые фрагменты. Перфосфорилированием каликс[4]резорцинаренов 2-амидо-1,3,2-дигетерофосфоринанами получены индивидуальные стереоизомеры полициклических конъюгатов резорцинаренов с дигетерофосфоринанами.
2. Впервые проведен конформационный анализ фосфо(III)резорцинаренов. С использованием методов корреляционной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа доказано, что
 - синтезированные полициклические резорцинарены с алкильными группами в метиленовых мостиках имеют *конформацию flattened cone* независимо от стерической нагруженности фосфоринановых фрагментов и величины алкильных групп;

- замена алкильных групп на фенильные приводит к значительному искажению *flattened cone* конформации резорцинарена. Вследствие расталкивания сближенных в пространстве четырех аксиально ориентированных фенильных групп она становится промежуточной *между flattened cone* and 1,3-alternate;
 - увеличение стерической нагруженности дигетерофосфоринановых фрагментов затрудняет интерконверсию, стабилизируя определенную конформацию перфосфорилированного каликса[4]резорцинарена.
3. Исследована возможность дальнейшей модификации полициклических конъюгатов резорцинаренов с дигетерофосфоринанами. Показано, что соединения, содержащие у атомов фосфора tBu-N группы, вследствие стерической перегруженности молекул не вступают в реакции, ведущие к увеличению координационного числа атомов фосфора. Менее стерически нагруженные фосфорезорцинарены легко присоединяют серу, окисляются и образуют комплексы с переходными металлами.
 4. Найдены оптимальные условия окисления и сульфуризации фосфо(III)резорцинаренов. Синтезирована серия стереоиндивидуальных фосфо резорцинаренов. С использованием методов спектроскопии ЯМР установлено, что окислительные реакции перфосфорилированных резорцинаренов происходят без изменения конформации макроциклической матрицы.
 5. На основе полифосфоциклических каликса[4]резорцинаренов, отличающихся количеством фосфорных циклов и структурой молекул, разработаны методы синтеза металлокомплексных систем различной архитектуры.
 6. Установлено, что взаимодействие фосфо(III)резорцинаренов с карбонилами переходных металлов ($\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$) происходит с образованием октаядерных металлокомплексов, представляющих собой смесь диастереомеров, которые в растворе находятся в динамическом равновесии.
 7. Показано, что перелигандирование $(\text{cod})\text{PdCl}_2$ фосфо(III)резорцинаренами приводит к хелатным тетраядерным комплексам, в которых атомы палладия координированы с атомами фосфора фосфоринановых циклов расположенных на соседних бензольных кольцах каликсареновой матрицы.
 8. Выяснено, что взаимодействие амидофосфитокавитандов с бромидом серебра протекает в мягких условиях и приводит к тетраядерным комплексам анионного типа, на основе которых образуются супрамолекулярные системы. Структура суперсоединения доказана методом рентгеноструктурного анализа.

9. Разработан путь создания комплексов фосфо(Ш)кавитандов, содержащих в своем составе два различных переходных металла. На основе моноядерных комплексов амидофосфитокавитандов получены гетерометаллические системы, в которых один атом фосфора координирован с атомом молибдена, а три остальных с атомами родия или серебра.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Нифантьев Э.Е., Масленникова В.И., Сеницына Т.К., Серкова О.С. / Взаимодействие амидофосфитокавитандов с производными тетрафторбромоводородной кислоты. // Ж.О.Х. 2000. Т.70. Вып.4. С. 689-690,0.08 п.л. (авторских-35%)
2. Maslennikova V.I., Gorukhina S.E., Serkova O.S., Nifantsev E.E. / Bimetallic complexes of phosphocavitands. // XVth international conference on phosphoorganic chemistry, 29 Yule - 3 August 2001, Sendai, Japan. P.248,0.02 п.л. (авторских - 50%)
3. Масленникова В.И., Горюхина С.Е., Серкова О.С., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. / Биметаллические комплексы амидофосфитокавитандов. // Ж.О.Х. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 816-817,0.08 п.л. (авторских - 30%)
4. Серкова О.С., Сотова Т.Ю., Масленникова В.И., Нифантьев Э.Е./ Комплексы октафосфорилированных калекс[4]резорцинаренов с карбонилами переходных металлов. // Третья молодежная школа-конференция по органическому синтезу "Органический синтез в новом столетии", 24-27 июня 2002, Санкт-Петербург, Россия. С 253, 0.04 п.л. (авторских - 50%)
5. Maslennikova V. I., Habicher W.D., Gorukhina S.E., Vasyanina L.K., Serkova O.S., Nifantsev E.E. / Complexes of phosphorylated calyx[4]resorcinarenes with transition metal carbonyls // Second international symposium "Molecular design and synthesis of supramolecular architectures", 27-31 August, 2002, Kazan, Russia. P. 166,0.04 п.л. (авторских - 45%)
6. Sotova T.Yu., Serkova O. S., Maslennikova V. I., Nifantsev E. E. / Synthesis and complexing abilities octaphosphorylated calyx[4]resorcinarenes // Second international symposium "Molecular design and synthesis of supramolecular architectures", 27-31 August 2002, Kazan, Russia. P.95,0.04 п.л. (авторских- 50%)
7. Maslennikova, V. I.; Serkova, O. S.; Vasyanina, L. K.; Lyssenko, IС A.; Antipin, M. Yu.; Nifantsev, E. E. / First heterobimetallic complexes of phosphocavitands. // J. Organomet. Chem. 2003. Vol. 677. P. 21-27,0.29 п.л. (авторских- 25%)
8. Maslennikova V.I., Habicher W.D., Gruner M., Serkova O.S., Nifantsev E.E. / Stereoselective synthesis of perphosphorylated calyx[4]resorcinarenes // XVII Менделеевский съезд по общей

и прикладной химии, 21-26 сентября 2003, Казань, Россия. Т.4. Р.67,0.04 п.л. (авторских - 50%)

9. Serkova O.S., Habicher W.D., Maslennikova V.I., Nifantsev E.E. / Chemistry of polycyclic conjugates of resorcinarenes with 1,3,2-diheterophosphorinanes // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 21-26 сентября 2003, Казань, Россия. Т.4. Р.76, 0.04 п.л. (авторских - 50%)
10. Maslennikova V.I., Habicher W.D., Gruner M., Serkova O.S., Nifantsev E.E. / Stereoselective synthesis and modification of perphosphorylated calix[4]resorcinarenes // Seventh international conference on calixarenes, 13-16 August 2003, Vancouver, BC, Canada. P.79, 0.04 п.л. (авторских - 45%)
11. Serkova O.S., Maslennikova V.I., Gruner M., Habicher W.D., Nifantsev E.E. / Stereoselective phosphorylation of resorcinarenes with 2-amido-1,3,2-diheterophosphorynanes // 16th international conference on phosphorus chemistry, 4-9 Yule 2004, Birmingham, United Kingdom. P. 133,0.02 п.л. (авторских-45%)
12. Nifantsev E.E., Maslennikova V.I., Habicher W.D., Serkova O.S., Sotova T.Yu. / Design of new polyphosphocyclic resorcinarene systems // Third international symposium "Molecular design and synthesis of supramolecular architectures", 20-24 August, 2004, Kazan. Russia. P.26,0.04 п.л. (авторских- 50%)
13. Nifantsev E.E., Maslennikova V.I., Habicher W.D., Serkova O.S., Guzova T.A. / New aspects in the chemistry of perphosphorylated calix[4]resorcinarenes. // ARKIVOC. 2004. P.xii, п.л. 0.58 (авторских - 30%)

№ 22 48 0